

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/34730 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 251/60

KOGLGRUBER, Ferdinand [AT/AT]; Tobersbergerweg  
2/6, A-4040 Linz (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11890

(74) Anwalt: VA TECH PATENTE GMBH & CO;  
Stahlstrasse 21a, A-4031 Linz (AT).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Oktober 2001 (15.10.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AU, BR, CN, ID, JP,  
KR, PL, RO, RU, TT, US.

(25) Einreichungssprache:  
Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1802/2000 20. Oktober 2000 (20.10.2000) AT

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

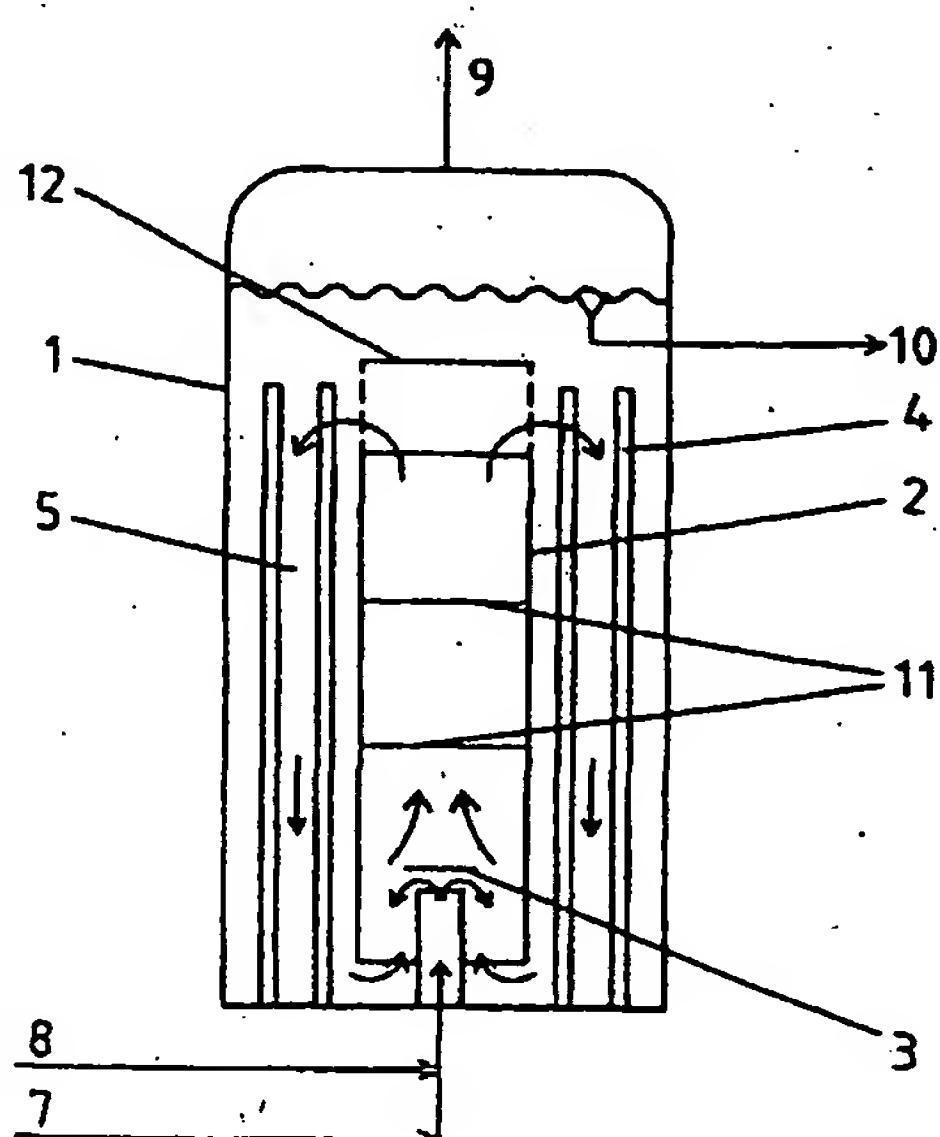
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUCKA, Hartmut [DE/AT]; A-4622 Eggendorf 125 (AT). COUFAL, Gerhard [AT/AT]; Münchgasse 21, A-4060 Leonding (AT).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MELAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MELAMIN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing melamine by means of pyrolysis of urea in a high-pressure reactor with a vertical centre tube, wherein the melamine flows from the bottom to the top of the reactor, is mixed in the lower part of the reactor with a urea melt introduced into the reactor from below and, optionally, NH<sub>3</sub>, the melamine is discharged from the centre tube in the upper part thereof, part of the melamine thus formed flows downwards in the annulus between the centre tube and the reactor wall, the remaining part being transferred outwardly for further processing and the off gases are separated. The invention also relates to a reactor for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckreaktor mit einem senkrechten Zentralrohr, bei dem das Melamin im Reaktor von unten nach oben strömt, sich im unteren Teil des Reaktors mit einer von unten in den Reaktor eingebrachten Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> vermischt, im oberen Teil des Zentralrohrs aus dem Zentralrohr austritt, ein Teil des gebildeten Melamins im Ringraum zwischen Zentralrohr und Reaktorwand nach unten strömt und der restliche Teil zur weiteren Aufarbeitung ausgeschleust wird, die Offgase am Reaktorkopf abgetrennt werden, sowie ein Reaktor zur Durchführung des Verfahrens.

WO 02/34730 A1

## Verfahren zur Herstellung von Melamin

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff.

Bei den Hochdruckverfahren zur Herstellung von Melamin wird Harnstoff über eine endotherme Flüssigphasenreaktion zu Melamin umgesetzt. Das flüssige Melamin enthält je nach den Druck- und Temperaturbedingungen im Reaktor zusätzlich unterschiedliche Mengen an gelöstem NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> sowie Kondensationsnebenprodukte und nicht umgesetzten Harnstoff. Das so erhaltene Melamin wird anschließend etwa durch Quenching mit Wasser oder mit Ammoniak, durch Sublimation mit nachfolgender Desublimation oder durch Entspannen unter bestimmten Bedingungen verfestigt.

Als Reaktor dient üblicherweise ein Tankreaktor mit Zentralrohr und außerhalb des Zentralrohrs angeordneten Heizelementen, die die zur Reaktion nötige Wärme bereitstellen. Diese Heizelemente sind parallel zum Zentralrohr angeordnete Rohrbündel, in denen eine Salzschmelze zirkuliert. Dabei werden Harnstoff und NH<sub>3</sub> am Boden des Reaktors eingebracht, treffen auf eine Verteilerplatte, die sich unterhalb des Zentralrohrs befindet und reagieren im freien Raum zwischen den Rohrbündeln, in dem sich bereits Melamin befindet, unter Zersetzung und Gasentwicklung zu Melamin. In WO99/00374 ist ein solcher Reaktor schematisch abgebildet, wobei auch die Strömungsrichtung der Schmelze so angegeben ist, dass das Reaktionsgemisch außerhalb des Zentralrohrs zwischen den Rohrbündeln nach oben strömt und sich dort in Offgas und flüssiges Melamin trennt. Das Offgas wird am Kopf des Reaktors abgezogen, ein Teil der Melaminschmelze wird über einen Überlauf aus dem Reaktor ausgetragen und der andere Teil der Melaminschmelze fließt innerhalb des Zentralrohrs aufgrund der Schwerkraft nach unten.

Dieser bisher verwendete Reaktortyp hat jedoch den Nachteil, daß die Rohrbündel insbesondere bei höherem Harnstoffdurchsatz relativ rasch korrodieren und daher häufig ausgewechselt werden müssen.

Unerwarteterweise wurde nun gefunden, daß die Korrosionsrate der Salzschmelze-Rohre wesentlich gesenkt werden kann, wenn die Vermischung des Harnstoffs mit Melamin und seine Zersetzung nicht außerhalb, sondern innerhalb des Zentralrohres erfolgt. Entgegen der ursprünglichen Annahme, dass die Strömungsrichtung der Melaminschmelze so ist, wie in WO99/00374 angegeben, wurde darüber hinaus gefunden, dass die Strömungsrichtung der Melaminschmelze bei der erfindungsgemäßen Anordnung genau umgekehrt ist, die Schmelze strömt nämlich innerhalb des Zentralrohres nach oben und außerhalb des Zentralrohres nach unten.

Die für die insgesamt endotherme Reaktion nötige Wärmezufuhr erfolgt durch die außerhalb des Zentralrohres angeordneten Heizrohre bei der Bewegung der Schmelze nach unten, sodass im unteren Teil des Reaktors eine um etwa 3 – 30 °, bevorzugt um 5 – 15 °C höhere Temperatur herrscht, als im oberen Teil. Dass die Melaminschmelze im oberen Teil des Reaktors, wo sie über eine Überlauf abgezogen wird, kälter ist, als im unteren Teil bedeutet einen weiteren Vorteil gegenüber der Anordnung nach WO99/00374, da die Melaminschmelze in den nachfolgenden Schritten weniger gekühlt werden muss, und die Gleichgewichtslage der Schmelze bei niedrigerer Temperatur in Richtung Melamin verschoben ist, sodass weniger Nebenprodukte gebildet werden.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckreaktor mit einem senkrechten Zentralrohr unter Bildung einer Melaminschmelze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- die im Reaktor zirkulierende Melaminschmelze sich im unteren Bereich des Reaktors mit einer von unten in den Reaktor eingebrachten Harnstoffschmelze und gegebenenfalls eingebrachtem NH<sub>3</sub> vermischt.
- die gebildete Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Melamin, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und gegebenenfalls Reaktionszwischenprodukten im Zentralrohr von unten nach oben strömt,

- die gebildete Reaktionsmischung im oberen Teil des Zentralrohres aus dem Zentralrohr austritt,
- am Reaktorkopf oberhalb des Zentralrohres die Auftrennung zwischen Melamin und Offgas stattfindet,
- ein Teil des oben aus dem Zentralrohr austretenden Melamins im Ringraum zwischen Zentralrohr und Reaktorwand nach unten strömt und der restliche Teil zur weiteren Aufarbeitung ausgeschleust wird
- die Offgase am Reaktorkopf ausgeschleust werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Harnstoff, der bevorzugt als ammoniakgesättigte Harnstoffschmelze aus einem Harnstoffwäscher kommt, mit einer Temperatur von etwa 135 - 250°C, von unten in den Melaminreaktor eingebracht. Gemeinsam mit dem Harnstoff wird gegebenenfalls NH<sub>3</sub> von unten in den Reaktor eingetragen. Dabei beträgt das Molverhältnis von dem dem Melaminreaktor gegebenenfalls zugeführten NH<sub>3</sub> zum zugeführten Harnstoff etwa 0-10 mol, bevorzugt etwa 0-5 mol, besonders bevorzugt etwa 0-2 mol NH<sub>3</sub> / mol Harnstoff. Der Druck im Melaminreaktor liegt je nach gewähltem Temperaturbereich in einem Bereich von etwa 50 – 350 bar, bevorzugt von etwa 80 - 250 bar.

Die Temperatur im Melaminreaktor liegt je nach gewähltem Druckbereich in einem Bereich von etwa 320 – 450°C, bevorzugt von etwa 320 – 400°C, besonders bevorzugt von etwa 330 - 380 °C.

Der Melaminreaktor ist ein Tankreaktor mit senkrecht stehendem Zentralrohr. Die von unten in das Zentralrohr eingebrachte Harnstoffschmelze und das gegebenenfalls eingebrachte NH<sub>3</sub> strömen bevorzugt gegen eine im unteren Teil des Zentralrohres angebrachte Verteilerplatte und dann weiter entweder an der Verteilerplatte vorbei oder durch Öffnungen bzw. Düsen, die in einer Haltevorrichtung, beispielsweise einem Halteblech zur Befestigung der Verteilerplatte, am Einleitrohr für Harnstoff und NH<sub>3</sub> angeordnet sind, durch die Verteilerplatte hindurch in Richtung Zentralrohr. Die Reaktanten vermischen sich

im Inneren des Zentralrohres mit der ebenfalls von unten in das Zentralrohr einströmenden, im Reaktor zirkulierenden Melaminschmelze.

Durch die intensive Vermischung der kühlen Harnstoffschmelze mit der heißen, zirkulierenden Melaminschmelze im Zentralrohr kommt es zur Erwärmung der Reaktanten, und der Harnstoff pyrolysiert über die Reaktorhöhe zu Melamin und Offgas, hauptsächlich bestehend aus NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>. Da die Melaminbildung endotherm ist, muss die Menge des im Reaktor zirkulierenden Melamins so groß sein, daß durch die Temperaturerniedrigung des Melamins beim Vermischen der Reaktanten und während der Harnstoffpyrolyse nicht die Gefahr der Melaminverfestigung besteht.

Die Einstellung des im Reaktor gewünschten Temperaturprofiles kann durch die eingebrachte Harnstoffmenge, die Temperatur der Salzschmelze und die Zirkulationsrichtung der Salzschmelze in den Doppelmantelrohren erfolgen.

Weiters ist es möglich, am Reaktorboden oder im Zentralrohr selbst Einbauten, Verteilerböden oder Strömungsleitbleche oder ähnliches anzubringen, die eine Vergleichmäßigung der Strömung bei der Umleitung der Melaminschmelze vom Ringraum in das Zentralrohr, eine bessere Verteilung der Schmelzeströme und die Vergleichmäßigung der Blasen innerhalb des Zentralrohres, sowie eine bessere Auftrennung zwischen Melaminschmelze und Offgas beim Austritt aus dem Zentralrohr und am Reaktorkopf ermöglichen.

Im oberen Reaktorteil erfolgt die Auftrennung zwischen Offgas und flüssigem Melamin. Die Melaminschmelze kann dort sowohl am oberen Ende des Zentralrohres als auch zusätzlich durch seitliche Öffnungen im Zentralrohr in den ringförmigen Raum zwischen Zentralrohr und Reaktorinnenwand austreten.

Ein Teil des Melamins strömt in diesem Ringraum nach unten, während die restliche Melaminschmelze zur weiteren Aufarbeitung über einen Überlauf aus dem Reaktor ausgeschleust wird. Die Offgase werden kontinuierlich am Kopf des Reaktors bevorzugt in Richtung Harnstoffwäscher abgezogen. Vorteilhafterweise sind im Bereich der Auftrennung zwischen Offgas und flüssigem Melamin

Prallplatten oder Gitter als Beruhigungszone und zur Verbesserung der Trennwirkung angeordnet.

Im ringförmigen Bereich zwischen dem Zentralrohr und der Reaktorwand befinden sich zumeist vertikale Heizrohre, mit deren Hilfe dem Reaktor die für die endotherme Reaktion nötige Wärmemenge zugeführt wird. Ein Teil der aus dem Zentralrohr überlaufenden Melaminschmelze bewegt sich im Ringraum aufgrund der höheren Dichte nach unten, vermischt sich im unteren Zentralrohrbereich erneut mit eingebrachtem Harnstoff und bewirkt somit eine interne Zirkulation im Reaktor.

Das restliche, über einen Überlauf am Kopf des Reaktors kontinuierlich ausgetragene Melamin wird in beliebiger Weise aufgearbeitet und verfestigt. Dies kann beispielsweise durch Entspannen des mit Ammoniak gesättigten Melamins bei einer Temperatur, die knapp über ihrem druckabhängigen Schmelzpunkt liegt, durch Verfestigen in einer Wirbelschicht oder durch Quenching mit Wasser, mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Sublimieren und anschließendes Desublimieren aus der Gasphase erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktor zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff, bestehend aus einem senkrecht stehenden Reaktorkörper mit Zentralrohr, im unteren Teil des Reaktors angebrachten Zuleitungen für Harnstoff und gegebenenfalls NH<sub>3</sub>, im oberen Teil des Reaktors angebrachten Ableitungen für das gebildete Melamin und für die im wesentlichen aus NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> bestehenden Offgase, Heizeinrichtungen und Meß- und Regeleinrichtungen, insbesondere für Temperatur, Druck, Durchflußmengen und Standhöhe der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Austrittsöffnungen für die Zuleitung von Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> innerhalb des Zentralrohres angeordnet sind.

Im unteren Bereich des Zentralrohres ist bevorzugt eine Verteilerplatte zur Verteilung des einströmenden Harnstoffs und des gegebenenfalls eingebrachten NH<sub>3</sub> angebracht. Die Verteilerplatte kann entweder als ebene Platte ausgebildet

sein, oder aber zur besseren Verteilung des nach oben strömenden Harnstoffstromes und des ebenfalls nach oben strömenden Melaminstromes beliebige geometrische Formen aufweisen wie z.B. die Form einer Pyramide, einer Halbschale oder bevorzugt die Form eines Kegels.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn der Spalt zwischen der Verteilerplatte (3) und der Austrittsöffnung des Einleitrohres für die Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> möglichst klein ist, etwa ein Ringspalt von 3 – 13 mm Querschnitt oder Öffnungen bzw. Düsen, die in einer Haltevorrichtung, beispielsweise einem Halteblech zur Befestigung der Verteilerplatte am Einleitrohr für Harnstoff und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> angeordnet sind. Die Öffnungen oder Düsen können eine beliebige geometrische Form aufweisen und sind beispielsweise kreisförmig, ringförmig oder in Form eines Ringspaltes ausgeführt. Die Öffnungen oder Düsen sind so dimensioniert, daß die Austrittsgeschwindigkeit an den Öffnungen bzw. Düsen 0,2 – 10 m/sec., bevorzugt 1 – 5 m/sec., besonders bevorzugt 0,5 – 1 m/sec. beträgt und dadurch die Reaktanten im Melamin fein zerteilt werden. Durch diese Anordnung wird eine höhere Austrittsgeschwindigkeit für Harnstoff und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> erreicht, welche eine bessere, intensivere und noch homogener Durchmischung der Reaktanten mit der aufwärts strömenden Melaminschmelze ermöglicht. Nach dem Austreten aus dem Einleitrohr wird der Harnstoffstrom bevorzugt in Richtung Zentralrohr umgelenkt, so daß er in gleicher Strömungsrichtung mit dem Melamin fließt.

Das Einströmen der im Reaktor zirkulierenden Melaminschmelze aus dem ringförmigen Raum zwischen Reaktorwand und Zentralrohr in die Mischzone mit der Harnstoffschmelze und dem gegebenenfalls eingebrachten NH<sub>3</sub> kann beispielsweise durch seitliche Öffnungen im unteren Bereich des Zentralrohres ermöglicht werden.

Eine mögliche Ausführungsform des Reaktors mit ebener Verteilerplatte im Zentralrohr ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Fig. 2 enthält eine bevorzugte Ausführung der Verteilerplatte in Form eines Kegels und den Einbau von Strömungsleitblechen. Fig. 3 zeigt im oberen Teil den Eintrag der

Harnstoffschmelze mittels Düsen in das Innere des Zentralrohres, und im unteren Teil einen Querschnitt, Fig. 4 zeigt den Harnstoffeintrag über Ringspalte im Querschnitt.

Fig. 1 bis Fig. 4 zeigen: (1) Melaminreaktor, (2) Zentralrohr, (3) Verteilerplatte, (4) Heizrohre, (5) ringförmiger Raum, (6) Strömungsleitbleche, (7) zugeführte Harnstoffschmelze, (8) NH<sub>3</sub> Gas, (9) Offgase, (10) Melaminschmelze zur weiteren Aufarbeitung, (11) Einbauten, (12) Prallblech, (13) Düsen- oder Ringspalt.

Der Reaktor besteht aus korrosionsbeständigem Material oder ist mit korrosionsbeständigem Material ausgekleidet, beispielsweise mit Titan.

Es ist möglich, am Reaktorboden, im Zentralrohr und / oder in der Trennzone am Reaktorkopf Einbauten, Verteilerböden, Strömungsleitbleche oder ähnliches anzubringen, die eine Vergleichmäßigung der Strömung bei der Umlenkung der Melaminschmelze vom Ringraum in das Zentralrohr, eine bessere Vermischung von Harnstoff- und Melaminschmelze, eine Vergleichmäßigung der Blasengröße innerhalb des Zentralrohres und beim Austritt aus dem Zentralrohr sowie eine bessere Auf trennung zwischen Melaminschmelze und Offgas am Reaktorkopf ermöglichen.

Die vertikalen Heizrohre (4), durch welche die für die Reaktion nötige Wärme bereitgestellt wird, sind bevorzugt Doppelmantelrohre, in denen eine Salzschmelze zirkuliert. Dabei kann der Zulauf der Salzschmelze entweder über den inneren Rohrquerschnitt und der Ablauf über den äußeren Rohrmantel oder in umgekehrter Fließrichtung erfolgen.

Durch die Vermischung und Reaktion der Reaktanten innerhalb des Zentralrohres kommt ihre korrodierende Wirkung in viel geringerem Maße zum Tragen. Beispielsweise beträgt in einem Melaminreaktor gemäß vorliegender Erfindung, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt, bei einer Leistung von 2,5 t Melamin/h die Verminderung der Rohwanddicke jener Heizrohre (4), die dem Zentralrohr (2) am

nächsten liegen, etwa 0,1 mm/Jahr. Im Vergleich dazu beträgt die Verminderung der Rohrwanddicke bei gleich hohem Durchsatz, jedoch bei Vermischung der Reaktanten außerhalb des Zentralrohres (2) bis zu etwa 0,9 mm/Jahr.

Die im Reaktor zirkulierende Melaminschmelze dient als Wärmeüberträgermedium für die in den Reaktor eingebrachte Harnstoffschmelze. Dabei stellt sich entsprechend der fortschreitenden Harnstoffpyrolysereaktion über die Zentralrohrhöhe ein insgesamt abfallendes Temperaturprofil ein, d.h. in der Nähe des Melaminüberlaufs aus dem Reaktor herrscht eine niedrigere Temperatur als am Reaktorboden. Daher ist die Melaminaustrittstemperatur aus dem Reaktor niedriger als bei den meisten Melaminverfahren, bevorzugt liegt sie zwischen 330 und 380 °C, besonders bevorzugt zwischen 340 und 370 °C. Ein besonderer Vorteil der umgekehrten Strömungsrichtung ist die niedrige Austrittstemperatur der Melaminschmelze aus dem Synthesereaktor, die nur so niedriger als bei den bisher bekannten Verfahren gefahren werden kann. Der Melaminsynthesereaktor wirkt im Oberteil als Vorkühler. Damit gelangt die vorgekühlte, von den Offgasen getrennte Melaminschmelze schon von Anfang an mit einem geringeren Nebenproduktanteil zu den nächsten Aufarbeitungsschritten.

Darüber hinaus wird durch die reine Flüssigkeitsströmung – zum Unterschied einer Zweiphasenströmung bei umgekehrter Zirkulationsrichtung der Melaminschmelze – eine Verringerung des Druckverlustes im Ringraum zwischen den Salzschmelzerohren und somit eine Erhöhung der Zirkulationsmenge im Reaktor erreicht. Dadurch verbessert sich der Wärmeübergang der Salzschmelze auf die Melaminschmelze.

Weiters besteht die Möglichkeit, durch Einbauten im Zentralrohr die Strömung sowie die Blasengröße und -verteilung des aufwärts strömenden Reaktionsgemisches zu beeinflussen, wodurch eine weitere Verbesserung des Stoff- und Wärmeüberganges erreicht werden kann.

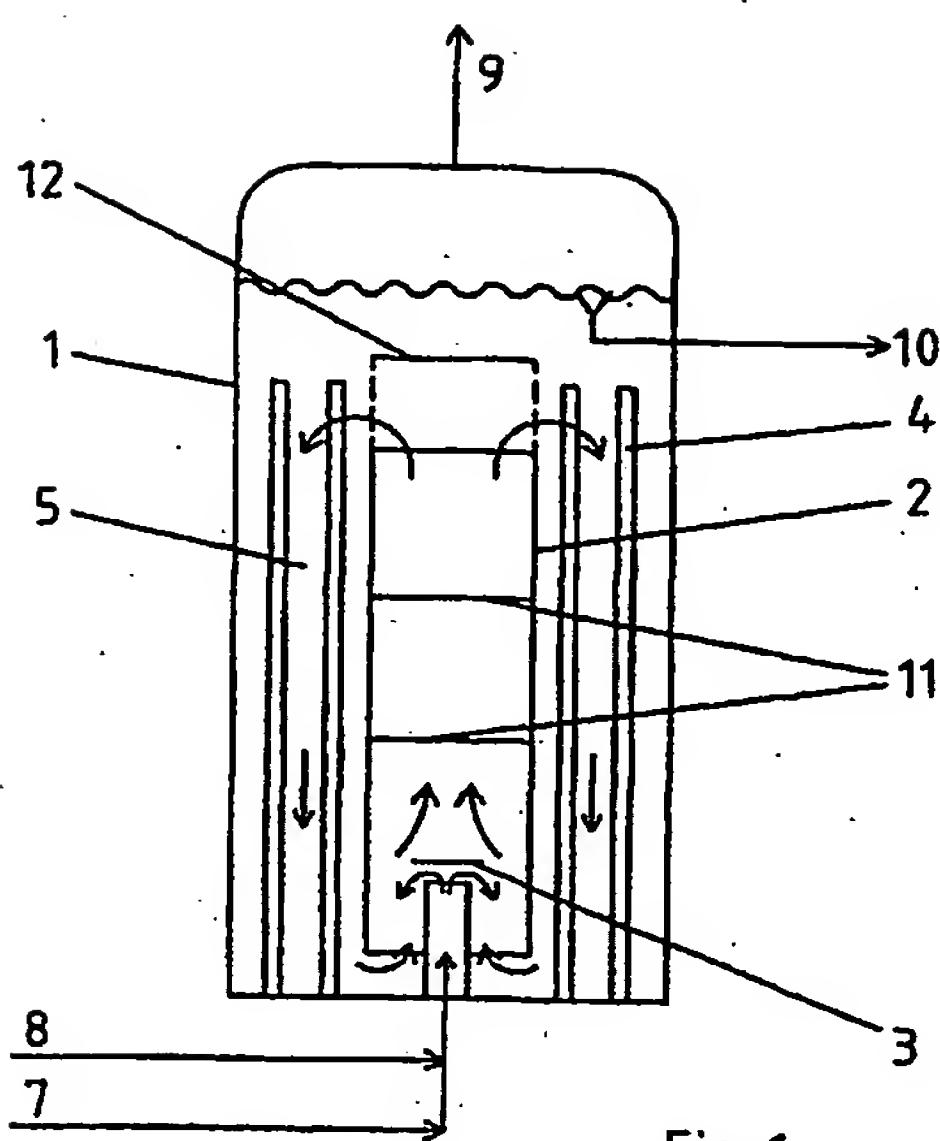
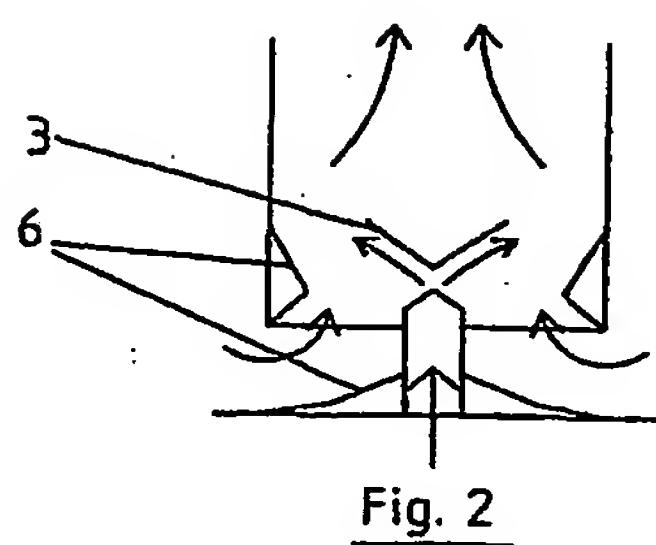
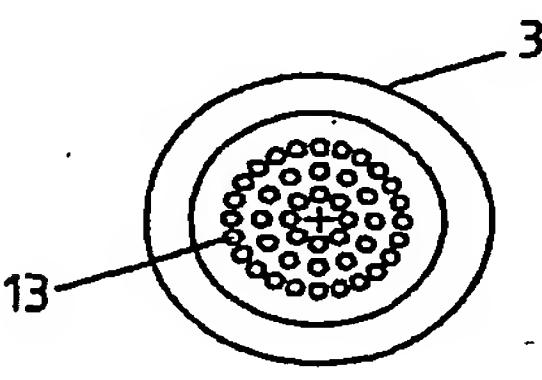
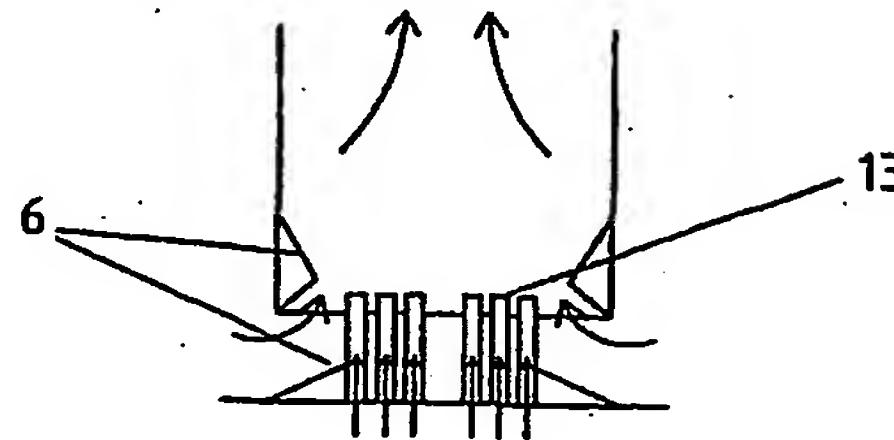
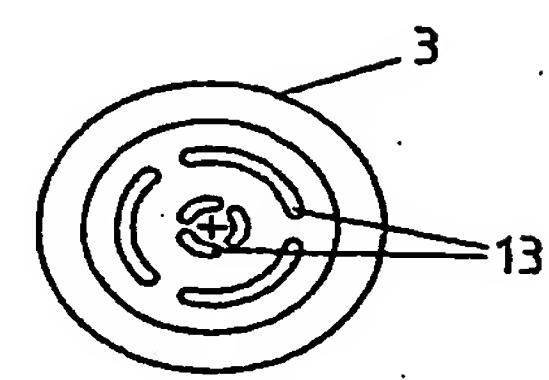
**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckreaktor mit einem senkrechten Zentralrohr unter Bildung einer Melaminschmelze, dadurch gekennzeichnet, dass
  - die im Reaktor zirkulierende Melaminschmelze sich im unteren Bereich des Reaktors mit einer von unten in den Reaktor eingebrachten Harnstoffschmelze und gegebenenfalls eingebrachtem NH<sub>3</sub> vermischt
  - die gebildete Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Melamin, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und gegebenenfalls Reaktionszwischenprodukten, im Zentralrohr von unten nach oben strömt
  - die gebildete Reaktionsmischung im oberen Teil des Zentralrohres aus dem Zentralrohr austritt
  - am Reaktorkopf oberhalb des Zentralrohres die Auftrennung zwischen Melamin und Offgas stattfindet.
  - ein Teil des oben aus dem Zentralrohr austretenden Melamins im Ringraum zwischen Zentralrohr und Reaktorwand nach unten strömt und der restliche Teil zur weiteren Aufarbeitung ausgeschleust wird
  - die Offgase kontinuierlich am Reaktorkopf ausgeschleust werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffschmelze und gegebenenfalls das NH<sub>3</sub> von unten in das Zentralrohr eingebracht werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Melaminschmelze am oberen Ende des Zentralrohres niedriger ist als am unteren Ende.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in das Zentralrohr eingebrachte Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> im unteren Teil des Zentralrohres gegen eine Verteilerplatte strömen.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im Reaktor zirkulierende Melaminschmelze durch seitliche, im unteren Teil des Zentralrohres angeordnete Öffnungen in das Zentralrohr eintritt, im Zentralrohr nach oben und im Ringraum zwischen Zentralrohr und Reaktorwand nach unten strömt.
6. Reaktor zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff, bestehend aus einem senkrecht stehenden Reaktorkörper mit Zentralrohr, im unteren Teil des Reaktors angebrachten Zuleitungen für Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub>, im oberen Teil des Reaktors angebrachten Ableitungen für die gebildete Melaminschmelze und für die im wesentlichen aus NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> bestehenden Offgase, Heizeinrichtungen und gegebenenfalls Meß- und Regeleinrichtungen, insbesondere für Temperatur, Druck, Durchflussmengen und Standhöhe der Melaminschmelze, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Austrittsöffnungen für die Zuleitung von Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> im unteren Teil und innerhalb des Zentralrohres angeordnet sind.
7. Reaktor gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im unteren Teil des Zentralrohres, oberhalb der Zuleitungen für Harnstoff und gegebenenfalls NH<sub>3</sub>, eine Verteilerplatte angebracht ist.
8. Reaktor gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteilerplatte mit einer oder mehrerer Öffnungen in Richtung Zentralrohr zum Durchgang der Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH<sub>3</sub> versehen ist.
9. Reaktor gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteilerplatte die Form einer ebenen Platte, eines Kegels, einer Pyramide oder einer Halbschale aufweist.

10. Reaktor gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Zentralrohr Einbauten zur Vergleichmäßigung der Strömung und der Zerkleinerung der Gasblasen sowie zur Verbesserung der Durchmischung befinden.
11. Reaktor gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich am Reaktorkopf oberhalb des Zentralrohrs in der Trennzone eine Prallplatte und darüber eine Beruhigungszone befindet.
12. Reaktor gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Zentralrohr in seinem unteren und/oder oberen Teil seitliche Öffnungen aufweist.

1/1

Fig. 1Fig. 2Fig. 3Fig. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/11890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D251/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 00374 A (NOE SERGIO ;EUROTECNICA CONTRACTORS AND EN (IT)) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application the whole document	1-12
A	DE 12 28 266 B (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) 10 November 1966 (1966-11-10) the whole document	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## • Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2002

Date of mailing of the International search report

19/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fink, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/EP 01/11890

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9900374	A 07-01-1999		IT MI971524 A1 AU 7930898 A BR 9810348 A CN 1261355 T EP 0991629 A1 WO 9900374 A1 PL 337652 A1 US 6252074 B1	28-12-1998 19-01-1999 29-08-2000 26-07-2000 12-04-2000 07-01-1999 28-08-2000 26-06-2001
DE 1228266	B		NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11890

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D251/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 00374 A (NOE SERGIO ;EUROTECNICA CONTRACTORS AND EN (IT)) 7. Januar 1999 (1999-01-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	DE 12 28 266 B (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) 10. November 1966 (1966-11-10) das ganze Dokument	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die gesagt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Februar 2002

19/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fink, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9900374	A 07-01-1999	IT MI971524 A1 AU 7930898 A BR 9810348 A CN 1261355 T EP 0991629 A1 WO 9900374 A1 PL 337652 A1 US 6252074 B1	28-12-1998 19-01-1999 29-08-2000 26-07-2000 12-04-2000 07-01-1999 28-08-2000 26-06-2001
DE 1228266	B	KEINE	